

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-010566

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

P00NM-085US

(51)Int.Cl.

B01D 53/62  
B01D 53/72  
B01D 53/56  
B01D 53/81  
B01D 53/94  
B01J 20/28  
B01J 23/42  
B01J 23/44  
B01J 23/46  
B01J 23/46  
B01J 29/068

(21)Application number : 06-153650

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 05.07.1994

(72)Inventor : NODA NAOMI

ABE FUMIO

SUZUKI JUNICHI

**(54) CATALYST-ADSORBENT FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a catalyst for effectively purifying a harmful material in an exhaust gas, particularly hydrocarbons at the time of cold starting by consisting it essentially of a particle obtained by carrying a noble metal on a heat resistant inorganic oxide as a catalytic material, specifying Pb content, and using a particle consisting essentially of zeolite as an adsorbent.

CONSTITUTION: A catalyst-adsorbent covered body composed of the catalytic material for decreasing carbon monoxide, hydrocarbons or the like and the adsorbent for decreasing hydrocarbons at the time of cold starting is carried on a monolith carrier. The catalytic material consists essentially of a catalytic particle formed by carrying one noble metal among Pt, Pd and Pd on the heat resistant inorganic oxide and, in this case, Pd of 2-30wt.% per the heat resistant inorganic oxide is contained. The adsorbent is composed of an adsorbing particle consisting essentially of zeolite.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 29.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3516718

[Date of registration] 30.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-19677

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-10566

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 0 1 D 53/62

53/72

53/56

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/ 34

1 3 5 A

1 2 0 D

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-153650

(22) 出願日 平成6年(1994)7月5日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 野田 直美

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 安部 文夫

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 鈴木 純一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

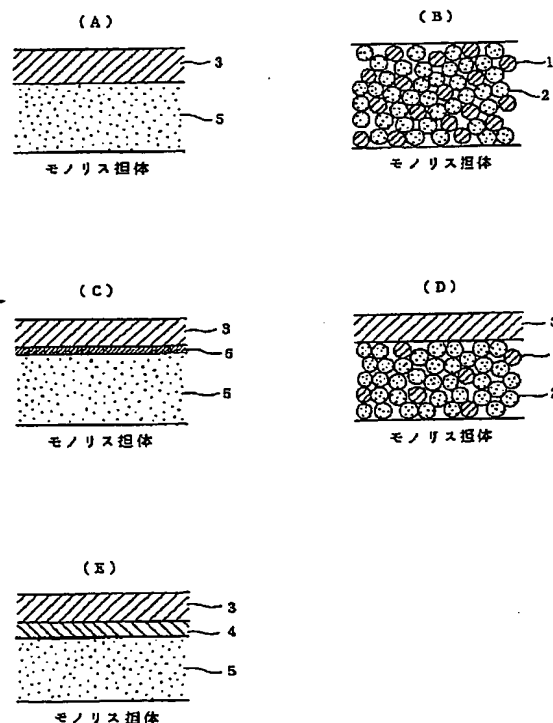
(74) 代理人 井理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒-吸着体及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【構成】 内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒材と、コールドスタート時に排出される炭化水素を低減せしめる吸着材とからなる触媒-吸着被覆層が、モノリス担体上に担持された触媒-吸着体であって、該触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子を少なくとも含み、該吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなる。

【効果】 排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素を効果的に浄化することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒材と、コールドスタート時に排出される炭化水素を低減せしめる吸着材とからなる触媒-吸着被覆層が、モノリス担体上に担持された触媒-吸着体であって、該触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子を少なくとも含み、該吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項2】 前記触媒-吸着被覆層の表面から膜厚1/2以内の位置に、前記Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子が少なくとも一部含まれている請求項1に記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項3】 前記触媒-吸着被覆層の表面に、前記Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子が少なくとも一部露出している請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項4】 前記Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子が、貴金属としてはPdのみが担持されたものである請求項1ないし3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項5】 前記耐熱性無機酸化物が、活性アルミナ及び/又はジルコニアからなる請求項1ないし4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項6】 前記耐熱性無機酸化物に、希土類酸化物、希土類酸化物の複合酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物が添加されてなる請求項1ないし5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項7】 前記触媒-吸着被覆層が、その表面に、触媒粒子としては、貴金属としてPdのみが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子のみを含んだ層からなるPd表面コート層を有する請求項1ないし6のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項8】 前記触媒材が、触媒粒子としては、貴金属としてPdのみが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子のみを含む請求項1ないし7のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項9】 前記触媒材に含まれるPdの担持量が、排ガス浄化用触媒-吸着体に対して10～700g/ft<sup>3</sup> (0.35～24.72g/l)である請求項1ないし8のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項10】 前記触媒材に含まれるPdの担持量が、排ガス浄化用触媒-吸着体に対して70～250g/ft<sup>3</sup> (2.47～8.83g/l)である請求項1ないし8のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項11】 前記ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

比がモル比で40以上である請求項1ないし10のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項12】 前記ゼオライトの種類がZSM-5、USY、β-ゼオライトのいずれかである請求項1ないし11のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項13】 前記ゼオライト中に、元素の電気陰性度が1.40以上のイオンが少なくとも1種含まれる請求項1ないし12のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項14】 前記ゼオライト中に、元素の電気陰性度が1.40以上の軟酸又は中間の酸であるイオンが少なくとも1種含まれる請求項1ないし12のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項15】 前記ゼオライト中に、周期表のIB族元素(Cu、Ag、Au)のイオンが少なくとも1種含まれる請求項1ないし12のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項16】 前記ゼオライト中に含まれるイオンの存在位置がゼオライト酸素に対して平面四配位である請求項13ないし15のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項17】 前記ゼオライト中のイオン含有率がゼオライト中のAl原子に対して20%以上である請求項13ないし16のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項18】 前記ゼオライト中に、更にMg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Znの各種イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンが含まれる請求項13ないし17のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項19】 前記ゼオライト中に、少なくとも1種の貴金属が含まれる請求項1ないし18のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項20】 前記ゼオライト中に含まれる貴金属の担持量が、排ガス浄化用触媒-吸着体に対し5～60g/ft<sup>3</sup> (0.18～2.12g/l)である請求項19記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項21】 前記触媒-吸着被覆層の膜厚が20～150μmである請求項1ないし20のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項22】 前記耐熱性無機酸化物に対するRhの濃度が0.2～2.5重量%である請求項1ないし7及び請求項9ないし21のうちのいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項23】 前記耐熱性無機酸化物に対するPtの濃度が0.2～2.5重量%である請求項1ないし7及び請求項9ないし22のうちのいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項24】 前記モノリス担体が耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する請求項1ないし23のい

## 3

れかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項25】 前記モノリス担体がハニカム構造からなり、通電のために設けられた電極を有し、通電により発熱する請求項1ないし23のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項26】 ハニカム構造からなるモノリス担体の電極間に抵抗調節機構を設けた請求項25に記載の排ガス浄化用触媒-吸着体。

【請求項27】 内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒材と、コールドスタート時に排出される炭化水素を低減せしめる吸着材とからなる触媒-吸着被覆層が、モノリス担体上に担持され、該触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2~30重量%担持された触媒粒子を少なくとも含み、該吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなるものである排ガス浄化用触媒-吸着体の前方より、エンジン始動時に二次空気を導入することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項28】 エンジン始動時に二次空気を導入することにより、排ガスをリーン側にする請求項27記載の排ガス浄化方法。

【請求項29】 モノリス担体が耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する請求項27又は28記載の排ガス浄化方法。

【請求項30】 モノリス担体がハニカム構造からなり、通電のために設けられた電極を有し、エンジン始動時に二次空気を導入するとともに通電により発熱する請求項27又は28記載の排ガス浄化方法。

【請求項31】 ハニカム構造からなるモノリス担体の電極間に抵抗調節機構を設けた請求項30記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス浄化用の触媒-吸着体及び排ガス浄化方法に係り、更に詳しくは、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素を効果的に浄化できる排ガス浄化用触媒-吸着体及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車等の排ガス中に含まれる炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)等の有害成分を浄化するための触媒は、従来から種々提案されている。例えば、SAE Paper No. 941058及びNo. 930386には、触媒活性成分となる貴金属のうち、特に低温着火特性に優れたPdのみを比較的高濃度に含む三元触媒が提案されている。また、特開平2-305429号公報、特開平5-293384号公報、特開平2-174937号公報等には、

## 4

ゼオライトを用いた触媒が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、触媒がその触媒作用を発揮するためには、所定温度以上に昇温されることが必要であり、したがって、未だ触媒が十分に昇温されていない自動車の始動時(コールドスタート時)には、未浄化の排ガス有害成分が大気中に放出されることになる。排ガス中に含まれる有害成分のうち、特にHCは規制が強化されつつある上に、コールドスタート時において多量に発生するため、コールドスタート時のHCの放出を抑制することが重要な技術課題となっている。そこで、最近では、ゼオライトのHC吸着作用を利用し、コールドスタート時に発生するHCを、触媒活性成分が十分昇温されるまでの間、ゼオライトからなる吸着材に吸着しておくという技術が注目されている。

【0004】 しかしながら、上記従来技術のうち、SAE Paper No. 941058及びNo. 930386に提案されている触媒は、低温着火特性に優れたPdを比較的高濃度に含むものの、吸着材となるゼオライト成分を含んでいないため、コールドスタート時、触媒が着火するまでの間多量に発生するHCが未浄化のまま大気中に排出されることになる。また、吸着材の存在を前提としていないので、吸着材からHCが脱離する時に発生するような高濃度のHCを効果的に浄化するための最適化も当然なされていない。

【0005】 また、特開平2-305429号公報に開示された触媒では、ゼオライトは単に貴金属を担持するための触媒担体として使用されており、吸着材としての最適化がなされていないため、吸着効果は不十分である。更に、触媒材中のPd濃度が低いため着火能力及び浄化能力が不十分で、エンジン暖機とともに吸着材から脱離してくる高濃度のHCを効果的に浄化できない。同様に、特開平5-293384号公報に開示された触媒においても、ゼオライトから脱離する高濃度のHCを効果的に浄化するための最適化(Pdの有無、Pd濃度等)がなされていないため、着火能力及び浄化能力が不十分である。

【0006】 特開平2-174937号公報に開示された触媒系においては、ゼオライトは、貴金属成分のうち特に希少で高価な資源であるRhの使用量を少なくするためのRhの代替品として使用されており、吸着材として最適化がなされていないため吸着効果は不十分である。また、触媒材中のPd濃度が低いため着火能力及び浄化能力も不十分で、やはりエンジン暖機とともに吸着材から脱離してくる高濃度のHCを効果的に浄化できない。

【0007】 本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、ゼオライトがHC吸着材として有効に作用するとともに、エンジン暖機に伴って吸着材から脱離してくる高濃度のHCを効果的に浄化できるよう

## 5

触媒活性成分の濃度等が最適化された触媒-吸着体を提供すること、及び該触媒-吸着体を用いた効果的な排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒材と、コールドスタート時に排出される炭化水素を低減せしめる吸着材とからなる触媒-吸着被覆層が、モノリス担体上に担持された触媒-吸着体であって、該触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子を少なくとも含み、該吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒-吸着体、が提供される。

【0009】また、本発明によれば、内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒材と、コールドスタート時に排出される炭化水素を低減せしめる吸着材とからなる触媒-吸着被覆層が、モノリス担体上に担持され、該触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子を少なくとも含み、該吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなるものである排ガス浄化用触媒-吸着体の前方より、エンジン始動時に二次空気を導入することを特徴とする排ガス浄化方法、が提供される。

## 【0010】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒-吸着体及び排ガス浄化方法は上記のように構成され、エンジン始動時（コールドスタート時）に多量に発生するHCは、まずモノリス担体上に担持された触媒-吸着被覆層の構成材のうち、ゼオライトを主成分とする吸着粒子からなる吸着材により吸着され、次いで、エンジン暖機による排ガスの昇温に伴って吸着材から脱離したHCは、主に触媒材の作用によって効果的に浄化される。なお、この際、触媒-吸着体の前方（排ガス上流側）より二次空気を導入して空燃比をリーン側にすると、HCを特に高効率で浄化できる。また、触媒材は、吸着材から脱離したHCのほか、コールドスタート時及び暖機後の定常運転時において発生する他の有害成分も好適に浄化する。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、触媒材はPt、Pd、Rhのうちのいずれか1種あるいは複数種の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を主成分にするとともに、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子（以下、「Pd触媒粒子」という）を少なくとも含む。

## 6

【0012】Pd触媒粒子において、耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%という高濃度で含まれたPdは、排ガス浄化用触媒として有効に作用し、特に低温着火性に優れるためエンジン暖機による排ガスの昇温に伴って吸着材から脱離する高濃度のHCの浄化に必須の成分である。ここで、Pdの濃度を、耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%としたのは、2重量%未満では着火特性の向上が認められず、高濃度のHCに対する浄化能力も不足し、また、30重量%を超えると耐熱性酸化物に対するPdの分散性が著しく低下するためである。なお、2～20重量%の範囲で担持させると、Pdが高分散し、着火特性が向上するとともに吸着材から脱離した高濃度のHCも十分に浄化でき、更に耐久性も向上するので好ましい。なお、Pdが他の貴金属成分と合金化して失活するのを避けるため、Pd触媒粒子は、貴金属成分としてはPdのみが担持されたものであることが好ましい。

【0013】Pd触媒粒子以外の触媒粒子については、Pdの他、高温定常活性を向上させるPt、NO<sub>x</sub>の選択的除去に有効なRhをそれぞれ単独あるいは任意に組み合わせ担持させてよいが、複数種の貴金属を同時に担持させる場合には、少なくともPdとRhの両者が共存しない形態で耐熱性無機酸化物に担持して触媒粒子とするのが合金化防止の点で好ましく、更に耐久性の点から耐熱性無機酸化物に別個に担持して触媒粒子とするのが好ましい。また、耐熱性無機酸化物に対するRh、Ptの濃度は、ともに0.2～2.5重量%とすることが好ましい。0.2重量%未満では所望の添加効果が認められず、2.5重量%を超えると分散性が低下するので好ましくない。

【0014】触媒材全体に含まれるPdの担持量は、排ガス浄化用触媒-吸着体に対して10～700g/ft<sup>3</sup>（0.35～24.72g/l）とするのが好ましい。10g/ft<sup>3</sup>（0.35g/l）未満では触媒材の着火特性、耐久性に問題があり、700g/ft<sup>3</sup>（24.72g/l）を超えるとコスト的に好ましくない。なお、コスト性能の点から70～250g/ft<sup>3</sup>（2.47～8.83g/l）とするのが特に好ましい。また、触媒材全体に含まれるPt、Rhの濃度は、各々排ガス浄化用触媒-吸着体に対して0～60g/ft<sup>3</sup>（0～2.12g/l）、0～30g/ft<sup>3</sup>（0～1.06g/l）が好ましい。各々60g/ft<sup>3</sup>（2.12g/l）、30g/ft<sup>3</sup>（1.06g/l）を超えるとコスト、分散性の点で好ましくない。

【0015】Pd触媒粒子は、少なくともその一部が触媒-吸着被覆層の表面から膜厚1/2以内の位置に配置されていることが好ましく、更に、少なくともその一部が触媒-吸着被覆層の表面に露出していることが好ましい。このように触媒-吸着被覆層の表面近傍に高濃度のPdを配置することにより、触媒低温着火特性が飛躍的に向上する。すなわち、COやHCが触媒-吸着被覆層

の表面から拡散して表面近傍のPd触媒粒子に到達し、これが着火のトリガーとして作用する。加えて、Pd触媒粒子が膜厚 $1/2$ 以内の位置に配置されていれば、エンジンから排出されるHCのPd触媒粒子への拡散も容易となり、かつ吸着材から脱離する高濃度のHCがPd触媒粒子と接触し浄化反応を経てから放出される確率が高くなる。Pd触媒粒子が触媒-吸着被覆層の表面に露出している場合には、COやHCとの接触が一層容易となるため低温着火特性は更に向上する。

【0016】また、低温着火特性を最大限に向上させるためには、触媒-吸着被覆層の表面に、触媒粒子としては、貴金属としてPdのみが担持されたPd触媒粒子のみを含んだ層からなるPd表面コート層を形成することが好ましい。この場合には、吸着材から脱離したHCが必ず触媒粒子に接触することになる。なお、このPd表面コート層は、触媒粒子としては、貴金属としてPdのみが担持されたPd触媒粒子のみを含むが、触媒粒子以外の成分としては、例えばCeO<sub>2</sub>等の希土類酸化物等が添加されていてもかまわない。Pd表面コート層の下にPt、Rhのうちのいずれか1種あるいはPt、Pd、Rhのうちの複数種の貴金属が担持された触媒粒子が存在しているのも、前述したPtあるいはRhの特性を併せ持たせる点で好ましいが、耐久性の点からは、触媒材が、主成分である触媒粒子としては、貴金属としてPdのみが担持されたPd触媒粒子のみを含むものであることが好ましい。また、このような触媒材と後述する吸着材とを混合して触媒-吸着被覆層を形成するのも好ましい形態の1つであるが、吸着材からなる第1被覆層をモノリス担体に被覆した後、その表面に、触媒粒子としては貴金属としてPdのみが担持されたPd触媒粒子のみを含む触媒材からなる第2被覆層を被覆して、層状の触媒-吸着被覆層を形成すると良好な耐久性及び低温着火特性が得られ、これも好ましい形態の1つである。

【0017】貴金属を担持させる耐熱性無機酸化物としては、活性アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア等が好適に使用できるが、これらのうち活性アルミナ及び/又はジルコニアを用いることが、貴金属との相互作用の点で好ましい。活性アルミナとしては、比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いると、貴金属が高分散に担持され好適な触媒性能が発現する。ジルコニアに関しては、Rhと組み合わせることにより、特に酸化雰囲気における耐熱性が向上する。

【0018】耐熱性無機酸化物には、通常、希土類酸化物、希土類酸化物の複合酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物が添加される。耐熱性無機酸化物に添加する希土類酸化物としては、CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びこれらの複合酸化物等が好適に使用でき、これにより触媒の酸素貯蔵能(OSC)が向上し、三元性能のウィンドウが広がる。希土類酸化物の添加方法の一例として、例えば、活性アルミナにCeO<sub>2</sub>を添加する場合、

活性アルミナにCeO<sub>2</sub>粉末を添加してもよいが、活性アルミナにセリウム化合物を含浸し、予め仮焼することにより、活性アルミナ-セリア複合酸化物を形成させ、これに必要に応じてCeO<sub>2</sub>粉末を添加する方法を用いると、活性アルミナ自体の耐熱性とセリアのOSCが改善され、特に好ましい。

【0019】なお、耐熱性無機酸化物にRhを担持させる場合には、CeO<sub>2</sub>の添加は避けた方が好ましい。これは、RhとCeO<sub>2</sub>の組み合わせが、Rhの特性を損なうためである。CeO<sub>2</sub>の存在する位置としては、触媒-吸着被覆層全体に均一に分散してもよいが、触媒-吸着被覆層表面より少し内側の位置に存在しても、効果は発揮する。したがって、Pd表面コート層を形成する場合、この層のCeO<sub>2</sub>の有無にかかわらず、Pd表面コート層の内側にCeO<sub>2</sub>あるいはPdを担持したCeO<sub>2</sub>を存在させるのも好ましい形態の1つである。

【0020】希土類酸化物、希土類酸化物の複合酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物は、耐熱性無機酸化物とともに貴金属を担持していてもよく、また、単独で触媒材に添加してもよい。耐熱性無機酸化物に添加する希土類酸化物、希土類酸化物の複合酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物の割合は、耐熱性無機酸化物に対し2〜50重量%とする。添加量が2重量%未満では前述の効果が発現しにくく、50重量%を超えると着火特性の向上が損なわれ好ましくない。

【0021】次に、吸着材について説明する。本発明において、吸着材はゼオライトを主成分とする吸着粒子からなる。吸着粒子の主成分であるゼオライトは、Siとその一部をAlで置換した四面体が酸素原子を介在して三次元網目構造をとった結晶性アルミノ珪酸塩に代表され、アルミナ正四面体における正電荷の欠陥を補うため、通常ナトリウム(Na)等のカチオンを含有している。通常のゼオライトがSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比(モル比)1〜5であるのに比し、本発明においては、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が40以上の高シリカゼオライトが好ましく、また、Na等のカチオンは、プロトン(H型)であることが好ましい。

【0022】SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比がモル比で40以上の高シリカゼオライトを用いると、耐熱性が増大し触媒-吸着体の適用条件が緩和され有用性が高くなるとともに、疎水性も増大し、排ガス中の水分の吸着能よりHCの吸着能が大きくなり、共存水分によるHCの吸着阻害を防止することができる。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が40未満では排ガス温度が約400〜800℃の高温時にゼオライトの結晶構造が破壊され、好ましくない。また、Na型の高シリカゼオライトは、特に800℃以上の温度でゼオライトの結晶構造が破壊され始めるので、高温下での使用はH型に比して好ましくない。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が40以上の高シリカゼオライトとしては、具体的にはZSM-5、USY、 $\beta$ -ゼオライト等を用い

ることができる。

【0023】前記ゼオライトはそのまま吸着粒子の主成分として使用してもよく、また、元素の電気陰性度が1.40以上、好ましくは1.80以上のイオンを少なくとも1種含ませて使用してもよい。元素の電気陰性度が大きいイオンは電子を引きつけやすいため、これをゼオライト中に含ませることにより、ゼオライトとHC分子との相互作用が大きくなり、この結果、HCの吸着力が向上してHC吸着量が増大するとともにHC脱離温度も高くなる。

【0024】元素の電気陰性度が1.40以上のイオンとしては、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt、Au等のイオンが挙げられるが、これらのうち軟酸又は中間の酸であるイオンが好ましい。ここで「軟酸又は中間の酸」とは、気体の金属単体Mを水和してイオン化する反応 ( $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ ) のエンタルピー $\Delta H^0$ を価数nで割った値 $\Delta H^0/n$ が1.8 (eV) 以上のイオンをいう。価数nが等しい金属を比較すれば、イオン化エネルギーは軟らかい金属ほどより正の大きい値をとる。また、水和エンタルピーは、水のような極性の大きい溶媒中では、軟らかい金属ほど負の大きい値となる。実際には、価数nの違いを考慮に入れて、 $\Delta H^0/n$ が大きいほど軟らかく、小さいほど硬い金属イオンである。本発明において特に良好な効果の認められたイオンは $\Delta H^0/n$ が1.8 (eV) 以上のイオンであり、3.0 (eV) 以上であることがより好ましい。具体的には、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Au^+$ 、 $Fe^{2+}$ 等が挙げられる。酸としての硬さが軟らかい程、原子半径は大きく、分極率は高くなるので、これらのような軟酸又は中間の酸であるイオンを少なくとも1種含ませることによりトルエンやプロピレン等のHCとのオーバーラップ部分が大きくなり吸着力が強くなる。

【0025】また、上記イオンとして、周期表のIB族元素 (Cu、Ag、Au) のイオンを少なくとも1種含ませることにより、水分の存在下でもHCに対する高い吸着性を発揮し、更にこれらのイオンは150℃以上の温度にて触媒作用も発現する。これらIB族元素のイオンのうちでもCu、Agのイオンが好ましく、より高温までより多くのHCを吸着するという意味ではAgイオンが特に好ましい。更に、Agイオンは $O_2$ が存在しない条件下でも、 $O_2$ が存在する場合と同様の吸着量を示すため、自動車排ガス中のような燃料リッチの雰囲気さらされやすい条件下でも優れた吸着能力を示す。また、ゼオライト中にAgイオンとCuイオンを同時に存在させると、Agイオンによる吸着性能向上効果とCuイオンによる吸着触媒性能向上効果をともに生かすことができ、低温から高温までの広い温度範囲において優れた浄化性能を示す。更に、2種のイオンが存在することによって各々のイオンが凝集するのを防ぎ、耐熱性の

向上にもつながる。

【0026】ゼオライト中の上記イオンの含有形態としては、イオン交換法による担持や浸漬法による担持などが挙げられ、また、ゼオライトに担持されるイオンの存在位置 (配位形態) としてはゼオライト酸素に対して平面四配位であることが、HCの吸着能力向上の観点から好ましい。原因は不明であるが、このように平面に配位した場合には上下に空隙があり、HCが近くまで接近しやすいため、HCの吸着力が向上するものと考えられる。イオンの存在位置をゼオライト酸素に対して平面四配位とするには、ゼオライトにイオンを担持させる際に使用する金属塩のアニオンのサイズを立体的に大きくしたり、イオンの解離度合の小さい塩を用いる等により、陽イオンが立体的に障害のある五配位や六配位サイトに接近しにくくなるようにして、平面四配位位置に存在するイオンを増やすといった方法を用いることができる。この際に用いる金属塩としては、具体的には、酢酸塩等の有機酸塩が好ましい。

【0027】また、ゼオライトのイオン含有率が小さいとHCの脱離温度向上に対して効果が薄いため、ゼオライトのイオン含有率はゼオライト中のAl原子に対して20%以上であることが好ましく、40%以上であるとより好ましい。なお、イオン交換によりゼオライト中にイオンを含有させる場合、そのイオン交換率は、イオン交換時に用いる金属塩溶液の濃度を高くしたり、イオン交換の時間を長くすることによって、大きくすることができる。また、一定濃度の金属塩溶液で一定時間イオン交換し、ろ過後、再び新しい金属塩水溶液を用いて同様にイオン交換するという作業を繰り返し行う場合には、新液でのイオン交換回数を多くすることで、イオン交換率を大きくすることが可能である。

【0028】また、本発明においては、ゼオライト中に、更にMg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Ce、Mn、Fe、Cr、Ni、Znの各種イオンから選ばれる少なくとも1種のイオン、好ましくはMg、Ca、Fe、Crのイオンのうちの少なくとも1種のイオンを含有させると、耐熱性が向上し望ましい。また、ゼオライト中に少なくとも1種の貴金属を含有させると、触媒-吸着体全体としてより高い触媒活性を示し、低温から高温まで広い温度範囲において優れた浄化作用を示す。この場合の貴金属としては、Pt、Rh、Pdが好適に使用でき、また、ゼオライト中に含まれる貴金属の担持量は排ガス浄化用触媒-吸着体に対し5~60g/ft<sup>3</sup> (0.18~2.12g/l) とすることが好ましい。5g/ft<sup>3</sup> (0.18g/l) 未満では添加効果が認められず、60g/ft<sup>3</sup> (2.12g/l) を超えるとゼオライトの細孔容積が低下したり (イオン交換法により含有させる場合)、貴金属の分散性が低下したりして (浸漬法により含有させる場合) 好ましくない。

【0029】ZMS-5、USY、 $\beta$ -ゼオライトなど



のゼオライトは1種だけでなく複数種組み合わせることもでき、これらを混合してあるいは層状にしてモノリス担体上に被覆することができる。例えば、細孔径が約0.55nmと比較的小さな細孔をもつZMS-5はトルエン分子径以下の小分子のHCの吸着に有利であり、細孔径が約0.74nmと比較的大きな細孔をもつUSYはm-キシレン以上の大分子のHCの吸着に有利である。また、 $\beta$ -ゼオライトは細孔径が約0.55nmと約0.70nmのバイモーダルな細孔を有しているの、小分子及び大分子双方とも比較的良好に吸着できる。以上のように、細孔径の異なる複数種のゼオライトを任意に組み合わせるにより分子径の異なる種々のHCのほとんどすべてを吸着させることができる。

【0030】本発明において、モノリス担体上に担持される触媒-吸着被覆層は、以上説明した触媒材と吸着材とによって構成されるが、触媒材と吸着材との構成重量比は、触媒材：吸着材が90～15：10～85とするのが好ましい。触媒材が15重量%未満では着火性能が低下し、また、吸着材が10重量%未満ではコールドスタート時のHC吸着能力が低下するので好ましくない。

【0031】また、触媒-吸着被覆層の膜厚は20～150 $\mu$ mであることが好ましい。膜厚が20 $\mu$ m未満では十分な耐久性が得られず、また、150 $\mu$ mを超えると圧力損失が大きくなるとともに、排ガスの被覆層内部（モノリス担体側）への拡散が不十分となり被覆層内部に存在する触媒粒子及び／又は吸着粒子が有効に利用されない。

【0032】本発明の排ガス浄化用触媒-吸着体は、過酷な条件で使用されるので、モノリス担体としては、耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有するものが好ましい。また、ハニカム構造体に電極を設けて通電により発熱するようにした通電発熱型ヒーターをモノリス担体として用いると、急峻に触媒温度を上昇でき、コールドスタート時の浄化を最大限に活用できるので特に好適である。通電発熱型ヒーターとしては、従来から用いられているフォイル型のヒーターも使用できるが、粉末冶金法からなるヒーターの方が、機械的強度やテレスコープの問題がなく信頼性に富むことから好ましい。

【0033】モノリス担体の構成材料としては、コーディエライトや通電により発熱する金属質のハニカム構造体が好適に用いられ、通電により発熱する金属質ハニカム構造体が機械的強度が高いため特に好ましい。金属質の場合、例えばステンレス鋼やFe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Al、Fe-Ni、W-Co、Ni-Cr等の組成を有する材料からなるものが挙げられる。上記のうち、Fe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Alが耐熱性、耐酸化性、耐食性に優れ、かつ安価で好ましい。ハニカム構造体は、多孔質であっても非多孔質であってもよいが、多孔質のハニカム構造体の方が触媒-吸着被覆層との密着性が強く、熱膨張差による触媒-吸着

被覆層の剥離が生ずることが殆どないことから好ましい。

【0034】次に、ハニカム構造からなるモノリス担体のうち金属質ハニカム構造体の製造方法の一例を説明する。まず、所望の組成となるように、例えばFe粉末、Al粉末、Cr粉末、又はこれらの合金粉末などにより金属粉末原料を調製する。次いで、このように調製された金属粉末原料と、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダー、水を混合した後、この混合物を所望のハニカム形状に押出成形する。

【0035】次に、押出成形されたハニカム成形体を、非酸化雰囲気下1000～1450℃で焼成する。ここで、水素を含む非酸化雰囲気下において焼成を行うと、有機バインダーがFe等を触媒にして分解除去され、良好な焼結体（ハニカム構造体）が得られ好ましい。焼成温度が1000℃未満の場合、成形体が焼結せず、焼成温度が1450℃を越えると得られる焼結体が変形するため好ましくない。なお、望ましくは、得られた構造体の隔壁及び機構の表面を耐熱性金属酸化物で被覆する。

【0036】得られたハニカム構造体に後述する電極を設けて、通電により発熱するヒーターとする場合には、電極間に、各種の態様により抵抗調節機構を設けることが好ましい。ハニカム構造体に設ける抵抗調節機構としては、例えば「スリットを種々の方向、位置、長さで設けること」、「貫通軸方向の隔壁長さを変化させること」、「ハニカム構造体の隔壁の厚さ（壁厚）を変化させること」、又は貫通孔のセル密度を変化させること、及び「ハニカム構造体の隔壁にスリットを設けること、等が好ましいものとして挙げられる。このうち、発熱部分を簡易に調節できる方法として、「のスリットの形成が特に好ましい。

【0037】上記のようにして得られた金属質ハニカム構造体は、通常その外周部の隔壁または内部に、ろう付け、溶接などの手段によって通電のための電極を設けることにより、ハニカム型のヒーターが作製される。なお、ここでいう電極とは、当該ヒーターに電圧をかけるための端子の総称を意味する。

【0038】このヒーターは、全体としてその抵抗値が0.001 $\Omega$ ～0.5 $\Omega$ の範囲となるように形成することが好ましい。ハニカム構造体のハニカム形状としては特に限定されないが、具体的には、例えば6～1500セル/インチ<sup>2</sup>（0.9～233セル/cm<sup>2</sup>）の範囲のセル密度を有するように形成することが好ましい。また、隔壁の厚さは50～2000 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0039】また、上記したようにハニカム構造体は多孔質であっても非多孔質でもよくその気孔率は制限されないが、0～50%、好ましくは5～25%の範囲の気孔率とすることが強度特性、耐酸化性、耐食性、及び触媒-吸着被覆層との密着性の点から好ましい。なお、本



発明においてハニカム構造体とは、隔壁によって仕切られた、ガス流れ方向に実質的に平行な多数の貫通孔を有する構造体をいう。貫通孔の断面形状（セル形状）は円形、多角形、コルゲート形等の各種の任意な形状が使用できる。

【0040】次に、上記排ガス浄化用触媒-吸着体を用いた排ガス浄化方法について説明する。本発明の触媒-吸着体を用いて排ガス浄化を行う場合において、コールドスタート時のHC浄化能を最大限に発揮するためには、エンジン始動時に触媒-吸着体の前方より二元空気を導入する必要がある。すなわち、エンジン始動時における過度のリッチ側ではHCやCOを効率よく浄化できず、またその浄化の反応熱を暖機性向上に利用することもできないからである。

【0041】二次空気の導入位置は、エンジン排ガス排気孔から触媒-吸着体の間であればどこでもよく特に制限されないが、排気孔付近に導入する方が、排ガスと二次空気の混合が良くなり特に好ましい。二元空気の導入量は、エンジンの排気量に依存するが、一般に50~300l/minである。この時の空燃比は、ストイキオ近傍からリーン側（ $\lambda=0.9\sim1.5$ 程度）にする。特に $\lambda=1.0\sim1.3$ 程度のリーン側にすることがHC浄化能を向上させ好ましい。二元空気の導入時期は、エンジンクランク後から一般に $\lambda$ センサーが作動するまでの時期であり、概ね60秒以内である。

【0042】また、コールドスタート時の浄化能を最大限に発揮させるためには、触媒-吸着体のモノリス担体として通電発熱型ヒーターに用いることが最も好ましく、エンジンクランク後に通電と二次空気の導入を開始し、概ね60秒以内にそれぞれ通電、導入を停止する。これにより、通常の場合よりHCやCOの浄化能が高くなり、その反応熱を暖機性向上にも最大限に利用し得るので、ヒーターへの消費電力が大幅に低減でき、また、暖機後の定常運転でも好適に三元性能を示すので、その効果は絶大である。なお、通電に関しては、エンジンクランク前（例えば30秒以内）に実施しても、好適な浄化性能を得ることができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】下記の手順により触媒粒子及び吸着粒子を調製し、後述する実施例及び比較例に供した。

〔触媒粒子（貴金属担持耐熱性酸化物粉）の調製方法〕

(1) Pd担持 $Al_2O_3-CeO_2$ 粉  
市販の $\gamma-Al_2O_3$ （BET比表面積 $200m^2/g$ ）に硝酸セリウム水溶液をセリア換算で6重量%となるように含浸担持し、600℃で3時間仮焼して、アルミナ-セリア複合酸化物を得た。得られたアルミナ-セリア複合酸化物を湿式法にて解砕し、これにセリア粉末を $\gamma-A$

$l_2O_3$ に対し20重量%添加し、更に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解砕した。このようにして得られたスラリーを100℃で15時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成して、Pd担持 $Al_2O_3-CeO_2$ 粉を得た。

【0045】(2) Pd担持 $Al_2O_3$ 粉  
市販の $\gamma-Al_2O_3$ （BET比表面積 $200m^2/g$ ）に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加し、ボールミルで15時間解砕した。このようにして得られたスラリーを100℃で15時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成して、Pd担持 $Al_2O_3$ 粉を得た。

【0046】(3) Pt担持 $Al_2O_3-CeO_2$ 粉  
硝酸パラジウムの水溶液の代わりにジニトロジアンミン白金の水溶液を用いた以外は上記(1)と同様にして、Pt担持 $Al_2O_3-CeO_2$ 粉を得た。

【0047】(4) Rh担持 $Al_2O_3$ 粉  
硝酸パラジウムの水溶液の代わりに硝酸ロジウム水溶液を用いた以外は上記(2)と同様にして、Rh担持 $Al_2O_3$ 粉を得た。

【0048】(5) Rh担持 $ZrO_2$ 粉  
 $\gamma-Al_2O_3$ の代わりに、市販の部分安定化 $ZrO_2$ 粉（ $Y_2O_3$  3mol%含有、BET比表面積が $16m^2/g$ ）を用いた以外は上記(4)と同様にして、Rh担持 $ZrO_2$ 粉を得た。

【0049】〔吸着粒子の調製方法〕下記表1に挙げた各種ゼオライトはそのまま吸着粒子として使用できるがイオンを含ませる場合には下記表1に挙げた各種金属塩を用い、イオン交換又は浸漬法にて、所望のイオンが含まれたゼオライトからなる吸着粒子を調製した。イオン交換法又は浸漬法による調製手順を以下に示す

【0050】イオン交換法による調製手順：ゼオライト粉末、金属塩及び脱イオン水をそれぞれ所定量秤量して、溶液濃度が0.05~0.2mol/lとなるよう調合し、80~90℃の温度に保持して、攪拌しながら2時間（1回当たり）のイオン交換処理を行う。ろ過後、再び新液を用いて同様にイオン交換するという作業を3~5回繰り返す。次いで、脱イオン水を用い50℃で15分間（1回当たり）洗浄後、ろ過するという作業を5~10回繰り返した後、空气中100℃で10時間乾燥する。更に、大気中550℃で1時間仮焼し、所望のイオンでイオン交換されたゼオライト粉末を得る。

【0051】浸漬法による調製手順：ゼオライト粉末、金属塩及び脱イオン水をそれぞれ所定量秤量して、溶液濃度が0.05~0.2mol/lとなるよう調合し、80~90℃の温度に保持して、2時間の浸漬処理を行う。次いで、空气中100℃で10時間乾燥し、更に、大気中550℃で1時間仮焼して、所望のイオンが浸漬担持されたゼオライト粉末を得る。

【0052】

〔表1〕

15

16

ゼオライト (イオン交換又は浸漬担持前)	① ZSM-5 (H型, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ )
	② ZSM-5 (H型, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$ )
	③ ZSM-5 (H型, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ )
	④ $\beta$ -ゼオライト (H型, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$ )
	⑤ USY (H型, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$ )
金属塩	酢酸塩 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COOAg}$ , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
	硫酸塩 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$
	その他 $\text{CuCl}$ , $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_4$ , $\text{CaCl}_2$

## 【0053】実施例1～24、比較例1～3

上記のようにして得られた触媒粒子、市販のゼオライト粉末 (H型ZSM-5、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=120$ ) からなる吸着粒子、及びセリア粉末を、単独で、あるいは組み合わせて、これに適量の酢酸と水、更に必要に応じてアルミナ固形分2.5重量%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解砕して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体 (日本ガイシ(株)製のコーディエライトハニカム、外径1インチ(25.4mm)、長さ2インチ(50.8mm)、リブ厚6mil(152 $\mu\text{m}$ )、セル密度400 $\text{cpi}^2$ (62セル/ $\text{cm}^2$ )) を1回あるいは必要に応じて複数回ディップして、所定の担持量となるよう被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、第1被覆層を形成した。更に第1被覆層の上に第2被覆層、第3被覆層を設ける場合には、それぞれ対応する担持スラリーへのディップ、乾燥工程及び焼成工程を繰り返し、最終的に表3～5に示す実施例1～

24、比較例1～3の触媒-吸着体を得た。

【0054】得られた各触媒-吸着体の長期寿命 (耐久性) を推定するために、各触媒-吸着体を750℃の実エンジン排ガスにさらし、燃料カットモードを取り入れて合計100時間エージングした。その後、各触媒-吸着体について、エンジン排ガスを模擬した合成排ガスを用い、HC着火性能を評価した。HC着火性能は、ストイキオ付近の排ガス組成 ( $\lambda=1.0$ ) 及びこれに30%の空気を添加したリーン側の排ガス組成 ( $\lambda=1.3$ ) の2点において、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を測定し、これをHC着火温度性能T50% (℃) として、表3～5に示した。なお、用いた合成排ガスの組成等は表2に示すとおりである。

## 【0055】

【表2】

		HC着火性能測定時 $\lambda=1.0$		HC吸着性能測定時 $\lambda=0.96$
		$\lambda=1.0$	$\lambda=1.3$	
合成排ガス組成 (体積比)	$\text{CO}_2$	13.2%	10.2%	16.0%
	$\text{O}_2$	0.8%	5.2%	0.77%
	CO	0.7%	0.5%	2.0%
	$\text{H}_2$	0.2%	0.2%	0.33%
	HC	2800ppm (カーボン基準)	2200ppm (カーボン基準)	4500ppm (カーボン基準)
	NO	1500ppm	1100ppm	1500ppm
	$\text{H}_2\text{O}$	10%	10%	10%
	$\text{N}_2$	残余量	残余量	残余量
SV (空間速度)		50000 $\text{hr}^{-1}$	65000 $\text{hr}^{-1}$	40000 $\text{hr}^{-1}$

## 【0056】

【表3】

17

18

		触媒-吸着体構造及び触媒材種	ウェットコート 担持量 (g/cc)	貴金属 担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd 総担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中 のPd濃度 (wt%)	H C着火性能 T50%(°C)	
							$\lambda=1.0$	$\lambda=1.3$
実 施 例	1	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18 0.09	0 150	150	5.9	231	188
	2	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト	0.09 0.18	150 0	150	5.9	261	206
	3	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : CeO <sub>2</sub> 第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18 0.03 0.09	0 0 150	150	5.9	232	186
	4	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09 0.18 0.06	60 0 90	150	5.9	249	194
	5	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> 第3被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18 0.09 0.06	0 150 10	150	5.9	254	211
	6	第1被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> 第2被覆層 : ゼオライト	0.09 0.18	150 0	150	5.9	268	216
	7	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト 第2被覆層 : ゼオライト	0.09 0.09 0.09	150 0 0	150	5.9	267	215
	8	第1被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> 第3被覆層 : ゼオライト	0.06 0.09 0.18	10 150 0	150	5.9	269	218
	9	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> 第3被覆層 : ゼオライト	0.09 0.09 0.09	0 150 0	150	5.9	265	213

【0057】

【表4】

		触媒-吸着体構造及び触媒材種	ウェットコート 担持量 (g/cc)	貴金属 担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd 総担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中 のPd濃度 (wt%)	H C着火性能 T50%(°C)	
							$\lambda=1.0$	$\lambda=1.3$
実 施 例	10	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト 第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09 0.18 0.06	150 0 0	150	5.9	266	213
	11	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト	0.09 0.09 0.09	0 150 0	150	5.9	260	205
	12	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18 0.09 0.06	0 150 10	150	5.9	258	203
	13	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ゼオライト	0.09 0.06 0.18	150 10 0	150	5.9	262	208
	14	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18 0.06 0.09	0 10 150	150	5.9	242	196
	15	第1被覆層(混層) : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ゼオライト 第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.06 0.18 0.09	10 0 150	150	5.9	245	198
	16	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Rh担持ZrO <sub>2</sub> 第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18 0.06 0.09	0 10 150	150	5.9	240	195
	17	第1被覆層 : ゼオライト 第2被覆層 : Pt担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> 第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18 0.05 0.09	0 30 150	150	5.9	240	191

【0058】

【表5】

		触媒-吸着体構造及び触媒材種	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 担持量 (g/cc)	貴金属担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd総担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中のPd濃度 (wt%)	HC着火性能T50%(°C)	
							λ=1.0	λ=1.3
実施例	18	第1被覆層(混層):ゼオライト CeO <sub>2</sub>	0.18 0.03	0 0	150	5.9	232	186
		第2被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150				
	19	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	150	5.9	235	189
		第2被覆層: CeO <sub>2</sub>	0.03	0				
		第3被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	150				
	20	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	150	5.9	238	185
		第2被覆層: Pd担持CeO <sub>2</sub>	0.03	60				
		第3被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.06	90				
	21	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	60	2.4	261	214
		第2被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	60				
	22	第1被覆層(混層): Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.03	20	60	2.4	268	217
		第2被覆層:ゼオライト	0.18	0				
比較例		第3被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	40				
	23	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	60	2.4	264	218
		第2被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	60				
	24	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	8	2.4	273	220
		第2被覆層: Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	10				
		第3被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.012	8				
	1	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	40	1.6	275	222
		第2被覆層: Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	10				
		第3被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	40				
	2	第1被覆層:ゼオライト	0.18	0	40	1.6	273	221
		第2被覆層: Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	40				
	3	第1被覆層(混層): Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub> ゼオライト	0.09 0.18	40 0	40	1.6	279	225

【0059】上記表3～5に示したとおり、吸着材をH型ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=120) に固定して、触媒-吸着体構造及び触媒材を検討した結果、Pdが耐熱性無機酸化物に対し2～30重量%担持された触媒粒子 (Pd触媒粒子) を含む実施例1～24の触媒-吸着体は、耐熱性無機酸化物に対し2重量%未満のPdが担持された触媒粒子を含む比較例1～3の触媒-吸着体に比してHC着火性能に優れ、かつ十分な耐久性を持つものであることがわかった。また、実施例の内でも、触媒-吸着被覆層の表面に上記Pd触媒粒子が少なくとも一部露出しているもの (最も外側の被覆層がPd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉を含む混層となっているもの) や、更に触媒-吸着被覆層がその表面に上記Pd触媒粒子のみを含んだ層からなるPd表面コート層を有するもの (最も外側の被覆層がPd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉のみからなるもの) が、特に二次空気の導入を模擬したλ=1.3にて良好なHC着火性能を示した。

#### 【0060】実施例25～75

上記実施例1～5の各触媒-吸着体構造及び触媒材と同じ触媒-吸着体構造及び触媒材を用いつつ、実施例1～5で吸着材として用いたゼオライト粉末 (H型ZSM-5、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=120) を、上述したイオン交換法又は浸漬法にて調製した種々のイオン含有ゼオライト粉末で置き換えて、表6及び表7に示す実施例25～75の触媒-吸着体を得た。なお、実施例1～5の各触媒-吸着体構造及び触媒材に相当する触媒-吸着体構造及び触媒材を、実施例1から順にタイプA、B、C、D、Eとして同表に表示し、また、その断面構造の概要

図を図1 (A) ～ (E) に示した。図中、1はPd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉 (Pd触媒粒子)、2はゼオライト粉末 (吸着粒子)、3はPd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉のみからなる被覆層 (Pd表面コート層)、4はRh担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉からなる被覆層、5はゼオライト粉末からなる被覆層を表している。また、実施例42及び実施例43はイオンの配位形態が吸着性能に与える影響を調べる目的で行われたものであって、実施例42はイオンの配位全体に占める平面四配位 (ゼオライト酸素に対して) の割合が高くなるよう酢酸塩 (酢酸銅) を用いてイオン交換され、上記割合が82%となったのに対し、実施例43は硝酸塩 (硝酸銅) を用いてイオン交換され、上記割合が43%であった (配位形態は、“Cu<sup>2+</sup>-cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5: e.s.r study” A. V. Kucherov, ZEOLITES, Vol. 5 (1985) にあるESRを用いた方法により決定した。 )。

【0061】得られた各触媒-吸着体を上記実施例1～24、比較例1～3と同様にエージングした後、HC着火性能とHC吸着性能を評価した。HC着火性能については実施例1～24、比較例1～3と同様にHC着火温度性能T50% (°C) として示し、またHC吸着性能については、コールドスタート時のエンジン排ガスを模擬した組成 (λ=0.96) の合成排ガスを用い、ガス中のHCの吸着割合を、40℃、200℃、300℃の各温度において測定した。その結果を表6及び表7に示す。なお、用いた合成排ガスの組成等は上記表2に示すとおりである。

[0062]

[表6]

		タイプ	吸着材(イオン含有ゼオライト)の態様						H C吸着割合(%)			H C着火性能T 50%(°C)	
			イオン種類	ゼオライト 種類 <sup>1)</sup>	調製方法 <sup>2)</sup>	イオン存在量(%) (ゼオライト中の Alに対して)	電気陰性度	酸の硬さ <sup>3)</sup>	入口ガス温度(°C)			λ=1.0	λ=1.3
									40	200	300		
実 施 例	25	A	H <sup>+</sup>	①	—	(100)	2.1	H	70	35	21	237	193
	26	A	H <sup>+</sup>	②	—	(100)	2.1	H	77	41	28	231	188
	27	A	H <sup>+</sup>	③	—	(100)	2.1	H	80	43	30	235	191
	28	A	H <sup>+</sup>	④	—	(100)	2.1	H	79	46	30	230	189
	29	A	H <sup>+</sup>	⑤	—	(100)	2.1	H	72	40	29	232	190
	30	A	Li <sup>+</sup>	②	イ	83	1.0	H	62	30	20	235	192
	31	A	La <sup>5+</sup>	③	イ	3	1.1	H	67	33	22	233	189
	32	A	Cr <sup>3+</sup>	③	イ	46	1.5	H	74	36	26	232	188
	33	A	Ti <sup>4+</sup>	③	浸	99	1.5	H	73	37	26	234	190
	34	A	Cu <sup>2+</sup>	③	イ	45	1.9	I	82	53	50	226	186
	35	A	Cu <sup>+</sup>	②	浸	123	1.9	S	77	49	46	228	188
	36	A	Ag <sup>+</sup>	③	イ	60	1.9	S	86	55	45	232	188
	37	A	Ag <sup>+</sup>	②	イ	58	1.9	S	90	57	48	231	187
	38	A	Ag <sup>+</sup>	③	浸	59	1.9	S	81	49	38	232	189
	39	A	Au <sup>3+</sup>	④	イ	90	2.4	S	83	58	42	230	186
	40	A	Cu <sup>2+</sup>	④	イ	80	1.9	I	90	68	62	224	185
	41	A	Cu <sup>2+</sup>	⑤	イ	78	1.9	I	79	49	46	226	187
	42	A	Cu <sup>2+</sup>	②	イ	60	1.9	I	85	57	54	225	186
	43	A	Cu <sup>2+</sup>	②	イ	58	1.9	I	80	51	49	227	187
	44	A	Pd <sup>2+</sup>	②	イ	98	2.2	S	80	60	65	217	173
	45	A	Pt <sup>4+</sup>	②	浸	94	2.2	S	77	50	62	223	180
	46	A	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 43	1.9, 1.9	S, I	94	69	70	226	186
	47	A	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	浸, 浸	52, 28	1.9, 2.2	S, S	87	60	63	221	178
	48	A	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, 浸	48, 31	1.9, 2.2	S, S	93	63	65	220	178
	49	A	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 30	1.9, 2.2	S, S	93	67	69	219	176
	50	A	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 45	1.9, 2.2	S, S	94	70	72	215	175

1) 表1参照

2) イ: イオン交換、浸: 浸漬担持

3) H: 硬酸(HARD ACIDS)、S: 軟酸(SOFT ACIDS)、I: 中間の酸(INTERMEDIATE ACIDS)

[0063]

[表7]

	タイプ	吸着材(イオン含有ゼオライト)の態様						H C吸着割合(%)			H C着火性能T50%(°C)		
		イオン種類	ゼオライト種類 <sup>1)</sup>	調製方法 <sup>2)</sup>	イオン存在量(%) (ゼオライト中のA1に対して)	電気陰性度	酸の硬さ <sup>3)</sup>	入口ガス温度(°C)			λ=1.0	λ=1.3	
								40	200	300			
実 施	51	A	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 2	1.9, 2.2	S, S	92	60	51	223	179
	52	A	Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	②	イ, イ	95, 3	1.9, 1.0	S, H	94	62	50	230	185
	53	A	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	②	イ, イ	70, 22	1.9, 1.2	I, H	93	66	65	224	185
	54	A	Au <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	②	イ, イ	46, 30	2.4, 1.5	S, H	90	64	49	229	185
	55	A	Na <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	②	イ, イ	78, 20	0.9, 0.9	H, H	67	34	23	236	191
	56	B	H <sup>+</sup>	②	—	(100)	2.1	H	81	44	32	261	206
	57	C	H <sup>+</sup>	②	—	(100)	2.1	H	75	38	26	232	186
	58	D	H <sup>+</sup>	②	—	(100)	2.1	H	79	42	30	249	194
	59	E	H <sup>+</sup>	②	—	(100)	2.1	H	77	40	29	254	211
	60	B	Ag <sup>+</sup>	②	イ	60	1.9	S	93	61	50	263	206
例	61	C	Ag <sup>+</sup>	②	イ	60	1.9	S	87	55	43	231	187
	62	D	Ag <sup>+</sup>	②	イ	60	1.9	S	91	59	47	249	193
	63	E	Ag <sup>+</sup>	②	イ	60	1.9	S	89	58	45	254	212
	64	B	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 43	1.9, 1.9	S, I	97	73	73	254	204
	65	C	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 43	1.9, 1.9	S, I	91	67	67	226	186
	66	D	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 43	1.9, 1.9	S, I	95	71	71	243	194
	67	E	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 43	1.9, 1.9	S, I	93	69	71	249	210
	68	B	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 45	1.9, 2.2	S, S	98	73	76	244	191
	69	C	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 45	1.9, 2.2	S, S	93	67	70	216	175
	70	D	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 45	1.9, 2.2	S, S	96	71	74	230	180
	71	E	Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	②	イ, イ	48, 45	1.9, 2.2	S, S	95	69	73	237	197
	72	B	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	②	イ, イ	70, 22	1.9, 2.2	S, S	96	70	68	223	202
	73	C	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	②	イ, イ	70, 22	1.9, 2.2	S, S	90	64	62	225	185
	74	D	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	②	イ, イ	70, 22	1.9, 2.2	S, S	94	68	66	241	191
	75	E	Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	②	イ, イ	70, 22	1.9, 2.2	S, S	92	67	64	246	207

1) 表1参照

2) イ: イオン交換、浸: 浸漬担持

3) H: 硬酸(HARD ACIDS)、S: 軟酸(SOFT ACIDS)、I: 中間の酸(INTERMEDIATE ACIDS)

【0064】上記表6及び表7に示した通り、触媒吸着体構造及び触媒材を上記実施例1～24、比較例1～3にて優れたH C着火性能を示したものの1つである実施例1の触媒吸着体構造及び触媒材(タイプA)に固定し、吸着材を検討した結果、元素の電気陰性度が1.

40以上のイオン(H<sup>+</sup>を含む)が含まれたゼオライトからなる吸着材を有するものは触媒材着火温度までの温度域にて良好なH C吸着性能を有することが明らかになった。また、実施例の中でも、吸着材が軟酸又は中間の酸であるイオン、とりわけI B族元素のイオンを含むゼ

オライトからなるものは高温側のHC吸着性能が向上し、更に耐熱性向上を目的とした第二イオン ( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等) を添加したものは一層優れた吸着能を示した。同様に貴金属イオンを添加したものは着火性能も向上した。また、実施例56~75に示した通り、各種吸着材について、タイプB~Eの触媒-吸着体構造及び触媒材との組み合わせを検討した結果、B~Eいずれのタイプとの組み合わせにおいても、触媒材着火温度までの温度域にて良好なHC吸着性能を示し、特に触媒-吸着被覆層の表面に吸着粒子が一部露出しているタイプBにおいて優れたHC吸着性能が得られた。

#### 【0065】実施例76~98、比較例4~6

モノリス担体として通電発熱型のヒーター（ハニカムヒーター）を用いた触媒-吸着体を以下の手順で調製し、その評価を行った。まず、純Fe粉末、純Cr粉末、Fe-50重量%Al合金粉末、Fe-20重量%B粉末、Fe-75重量%Si粉末をFe-20Cr-5Al-1Si-0.05B（重量%）の組成になるよう原料を配合し、これに有機バインダー（メチルセルローズ）と酸化防止剤（オレイン酸）、水を添加して坯土を調製し、四角セルよりなるハニカムを押出成形し、乾燥後 $H_2$ 雰囲気下1350℃で焼成し、外径90mm、長さ40mm、リブ厚4mil（102 $\mu m$ ）、セル密度400 $cpi^2$ （62セル/ $cm^2$ ）のハニカム構造体を得た。

【0066】上記方法により得られたハニカム構造体に対して、図2に示すように、その外側面10上に2ヶ所電極11をセットした。また、同図に示すように、70mmの長さのスリット12を貫通孔の軸方向に6ヶ所設け

（両端のスリット長さは50mm）、かつスリット12間のセル数が7個（約10mm）となるように形成した。更に、スリット12の外周部13には耐熱性の $ZrO_2$ からなる無機接着剤を充填して絶縁部とし、ハニカムヒーター14を作製した。このハニカムヒーター上に、上記実施例1~24、比較例1~3と同様の手法で種々の被覆層を形成し、表8~10に示す実施例76~98、比較例4~6の触媒-吸着体を得た。

【0067】得られた各触媒-吸着体を市販の三元触媒（体積0.61、外径3.66インチ（93mm）、リブ厚6mil（152 $\mu m$ ）、セル密度400 $cpi^2$ （62セル/ $cm^2$ ）、コーディエライト担体、Pt/Rh系触媒）の直前に配置し、上記実施例1~24、比較例1~3と同様にしてエージングを行った。その後、各触媒-吸着体を排気量2000cc（直列4気筒）の車に搭載し、FTP試験を実施した。なお、触媒-吸着体の搭載位置はエンジン排気孔から350mmのマニホールド位置とし、更に1200mmの位置に同じくエージング後の体積1.31の市販三元触媒を配置した。触媒-吸着体のモノリス担体であるヒーターへはエンジンクランク後2kwで30秒間通電した。また、二次空気を触媒-吸着体の前方100mmの位置より、エンジンクランク後100秒間、160l/minで導入し、 $\lambda=1.0\sim1.3$ の雰囲気を保持するようにした。得られたFTP試験の結果を表8~10に示す。

【0068】

【表8】

	触媒-吸着体構造 及び触媒材種、吸着材種	リットル 相持量 (g/cc)	貴金属 担持量 (g/tl <sup>3</sup> )	Pd 総担持量 (g/tl <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中 のPd濃度 (wt%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比	イオン存在量(%) (ゼオライト中の Al に対して)	F T P ト-カ H I ャ ヅ ャ ヅ		
								CO	HC	NO <sub>x</sub>
76	第1被覆層 : H型ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	(100)	0.841	0.072	0.345
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
77	第1被覆層 : H型ZSM-5	0.09	0	300	5.9	120	(100)	0.562	0.061	0.330
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.18	300							
78	第1被覆層 : H型ZSM-5	0.24	0	50	5.9	120	(100)	0.104	0.078	0.376
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.03	50							
79	第1被覆層 : Ag付交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	58	0.830	0.062	0.347
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
80	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.09	150	150	5.9	120	58	1.016	0.070	0.362
	Ag付交換ZSM-5	0.18	0							
81	第1被覆層 : Ag付交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	58	0.801	0.060	0.334
	第2被覆層 : CeO <sub>2</sub>	0.03	0							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
82	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.03	60	150	5.9	120	58	0.894	0.064	0.352
	Ag付交換ZSM-5	0.18	0							
83	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.06	90							
	第1被覆層 : Ag付交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	58	0.948	0.065	0.335
	第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	10							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	0.09	150							

実 施 例

[0069]

[表9]



27

28

	触媒-吸着体構造 及び触媒材種、吸着材種	リガンド 担持量 (g/cc)	貴金属 担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd 総担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中 のPd濃度 (wt%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比	イオン存在量(%) (ゼオライト中の Alに対して)	F T P ト ク ミ ニ ッ シ ョ ン		
								CO	HC	NO <sub>x</sub>
84	第1被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49	199	5.9	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> ) (Pd <sup>2+</sup> )	0.426	0.045	0.325
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150	199	5.9	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> ) (Pd <sup>2+</sup> )	0.625	0.051	0.344
85	第1被覆層(混層) : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49							
	第2被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49	199	5.9	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> ) (Pd <sup>2+</sup> )	0.418	0.043	0.313
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.03	0							
86	第1被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.03	60	199	5.9	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> ) (Pd <sup>2+</sup> )	0.523	0.048	0.329
	第2被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.06	90							
87	第1被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49	199	5.9	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> ) (Pd <sup>2+</sup> )	0.583	0.048	0.314
	第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	10							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
88	第1被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )	0.612	0.052	0.327
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
	第3被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0							
89	第1被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )	0.598	0.051	0.311
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.03	0							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
90	第1被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.03	60	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )	0.673	0.055	0.336
	第2被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.06	90							
91	第1被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )	0.733	0.056	0.318
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	6.7							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
92	第1被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )			
	第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	6.7							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
93	第1被覆層 : Cu, Mg/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	70, 22 (Cu <sup>2+</sup> ) (Mg <sup>2+</sup> )			
	第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	6.7							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0.09	150							

実

施

例

	触媒-吸着体構造 及び触媒材種、吸着材種	Pt担持量 (g/cc)	貴金属 担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd 総担持量 (g/ft <sup>3</sup> )	Pd触媒粒子中 のPd濃度 (wt%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比	イオン存在量(%) (ゼオライト中の Alに対して)	F T P トーナルミッソン		
								CO	HC	NO <sub>x</sub>
94	第1被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.642	0.050	0.330
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
	第3被覆層(混層) : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.799	0.055	0.345
95	第1被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.602	0.047	0.317
	第2被覆層 : CeO <sub>2</sub>	0.03	0							
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
96	第1被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.687	0.054	0.340
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.03	60	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )			
	第3被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.18	0							
97	第1被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.06	90							
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.18	0	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.753	0.054	0.317
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150							
98	第1被覆層 : Ag, Cu/γ交換ZSM-5	0.18	0	150	5.9	120	48, 43 (Ag <sup>+</sup> )(Cu <sup>2+</sup> )	0.843	0.089	0.346
	第2被覆層 : Rh担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	6.7	49	—	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> )(Pd <sup>2+</sup> )	1.119	0.087	0.391
	第3被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150	89	1.6	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> )(Pd <sup>2+</sup> )	1.093	0.083	0.388
4	第1被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	150	150	5.9	—	—			
5	第1被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49	49	—	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> )(Pd <sup>2+</sup> )			
6	第1被覆層 : Ag, Pd/γ交換ZSM-5	0.18	49	89	1.6	120	48, 45 (Ag <sup>+</sup> )(Pd <sup>2+</sup> )			
	第2被覆層 : Pd担持Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	0.09	40							

【0071】表8～10に示す結果から明らかなように、本発明の範囲内にある実施例76～98の触媒-吸着体は、吸着材を含有しない比較例4、触媒材を含有しない比較例5、Pdが珪熱性無機酸化物に対し2重量%より少なく担持された触媒粒子を含む比較例6に比べて、CO、HC、NO<sub>x</sub>いずれの有害成分についても優

れた浄化性能を示し、特にHCの浄化性能においてその差が顕著であった。

#### 【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、排ガス中の有害物質、特にコールドスタート時に多量に発生する炭化水素を効果的に浄化することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の代表的な実施例について、その構造を説明するための部分断面構造図である。

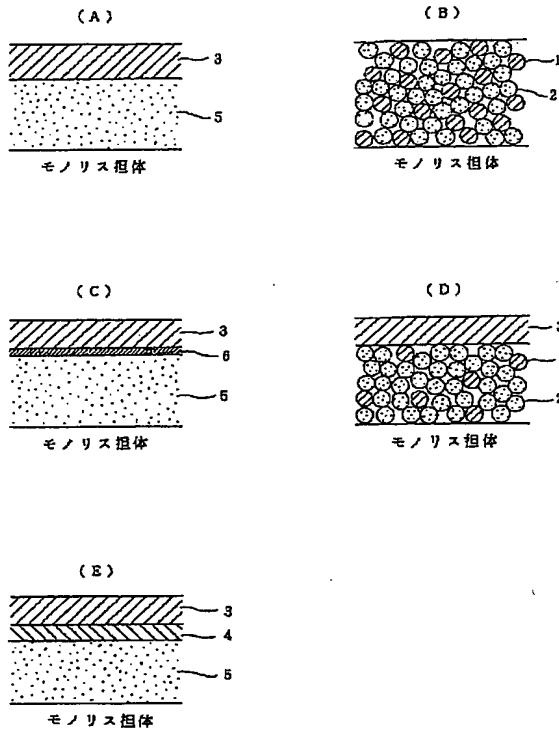
【図2】 ハニカムヒーターの一例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

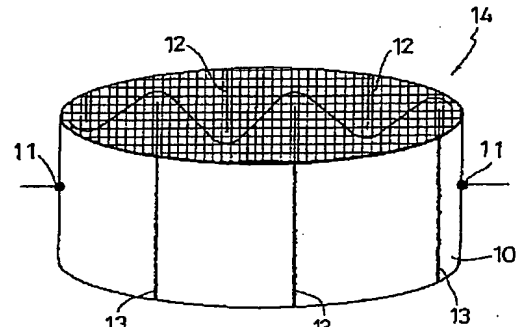
1…Pd担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{CeO}_2$ 粉 (Pd触媒粒子)、

2…ゼオライト粉末 (吸着粒子)、3…Pd担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{CeO}_2$ 粉のみからなる被覆層 (Pd表面コート層)、4…Rh担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉からなる被覆層、5…ゼオライト粉末からなる被覆層、6… $\text{CeO}_2$ 粉末からなる被覆層、10…外側面、11…電極、12…スリット、13…スリットの外周部、14…ハニカムヒーター

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 0 1 D 53/81

53/94

B 0 1 J 20/28

23/42

23/44

23/46

29/068

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B A

Z A B A

Z A B A

Z A B A

3 1 1 A

Z A B A

B 0 1 D 53/34

53/36

1 2 9 A

1 0 2 Z

BEST AVAILABLE COPY